

LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS OF CERAMIC MATERIALS

DOI <https://doi.org/10.30525/978-9934-26-219-7-4>

ТЕХНОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ОТРИМАННЯ РАДІОПРОЗОРОЇ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ СЛАСОНІТУ

Лісачук Г. В., Кривобок Р. В., Волощук В. В.

ВСТУП

В умовах воєнного часу розвиток напрямку отримання нових видів та класів озброєння є вкрай необхідним для забезпечення державної цілісності України. Розвиток нових поколінь керованих ракет класів «повітря-повітря», «повітря-поверхня» та ракет для зенітно-ракетних комплексів вимагає розробки і впровадження широкого класу матеріалів, що мають підвищені показники фізико-хімічних, механічних, термічних та електричних характеристик.

При маневруванні керованих ракет в конструкції антенного обтічника виникають високі механічні та термічні напружки, однак вимоги до радіопрозорості виключають можливість застосування металів і багатьох інших конструкційних матеріалів. Використовувані для цих цілей діелектричні матеріали повинні володіти цілим комплексом властивостей, таких як стійкість до аеродинамічних та теплових навантажень, ерозійна стійкість. В даний час розробники різних країн надають велику увагу вирішенню проблеми отримання матеріалів для виготовлення таких обтічників.

До радіопрозорих матеріалів висуваються наступні вимоги:

- значення діелектричної проникності < 10 ,
- тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta \leq 0,01$;
- діапазон робочих температур від -60 до $+1500$ °С при тривалості дії за максимальної робочої температури не менше 5 хв;
- межа міцності при згині ≥ 150 МПа;
- ТКЛР $\leq 5,0 \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$;
- теплопровідність $\lambda \leq 3,0$ Вт/(м·°С);
- водопоглинання ≤ 1 %;
- прозорість в радіочастотному діапазоні (коефіцієнт відбиття радіохвиль ≤ 1 %);

– стабільність фізичних і радіофізичних характеристик за високих температур в широкому частотному діапазоні.

На сьогодні головним завданням науковців є знаходження матеріалів, які зможуть задовольнити комплекс специфічних вимог для виготовлення літальних апаратів і дослідити залежність впливу технологічних параметрів на структуру, яка обумовлює їх властивості.

1. Огляд матеріалів на основі системи $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Інтерес розробників до проблеми створення радіопрозорих керамічних матеріалів з температурами експлуатації до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ очевидний. У літературі існує велика кількість науково-технічної інформації та охоронних документів на матеріали для радіопрозорих вікон і антенних обтічників. Як правило, матеріали такого призначення є порошковою керамікою на основі тугоплавких сполук. Порошкова технологія в порівнянні з ситаловою забезпечує підвищену стабільність та відтворюваність фізико-хімічних властивостей матеріалів. Сучасні технології дозволяють отримувати великий діапазон властивостей за рахунок виготовлення матеріалів різної пористості шляхом модифікування їх різними добавками для додавання спеціальних властивостей.

В якості таких матеріалів використовують кристалічні фази польовошпатової групи мінералів, найбільш розповсюджені серед них анортит ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), цельзіан ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) та славсоніт ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$). Вони мають схожі кристалічні ґратки, високу температуру плавлення та низькі показники діелектричних властивостей.

У статті¹ наведені результати дослідження стронцій-анортитової кераміки отриманої за склокристалічною технологією, модифікованої бором, що містить сподуменове скло в кількості 20–30 %. При цьому були отримані щільноспечені матеріали з низькими значеннями ТКЛР $(32,0\text{--}33,4) \cdot 10^{-7}$ град.⁻⁷. Спостерігаються нульові значення водопоглинання та відкритої пористості, а також високі значення щільності ($2,40\text{--}2,50$ г/см³) та міцності на механічний стиск (237–246 МПа). В свою чергу щільна мікроструктура дозволяє досягти високих діелектричних показників ($\epsilon = 4,4\text{--}4,8$; $\text{tg}\delta = 0,005\text{--}0,007$) у надвисоко-частотному електромагнітному полі.

Славсонітова кераміка є досить новим та перспективним напрямом отримання радіопрозорих матеріалів. Вона відноситься до електро-технічної кераміки та представляє собою багатозафазовий матеріал, що

¹ O. Zaichuk, A. Amelina, Yu. Hordieiev, Y. Kalishenko, N. Sribniak, S. Halushka, D. Borodai, A. Borodai. Patterns in the synthesis processes, the microstructure and properties of strontium-anorthite ceramics modified by glass of spodumene composition. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 6. № 6(108). P. 15–26.

складається з кристалічної, аморфної і газової фаз. Її властивості залежать від хімічного і фазового складу, макро- та мікроструктури, а також від технологічних прийомів виготовлення виробів.

В роботах^{2,3} вирішено науково-практичну задачу з розробки технологічних параметрів отримання керамічних радіопрозорих матеріалів на основі твердого розчину барій-стронцієвого анортиту, яка дозволила отримати носові обтічники для летальних апаратів методом шлікерного лиття з комплексом заданих властивостей: водопоглинання – 0,07 %, щільність – 3060 кг/м³, межа міцності при згині – 72,5 МПа, низька діелектрична проникність 4,5–4,7, тангенс кута діелектричних втрат – 0,006–0,0078, коефіцієнт відбиття радіохвиль – від –2 до –6,5, коефіцієнт передачі радіохвиль – від –2 до –6,1.

Авторами робіт^{4,5} було досліджено можливі шляхи утворення та умови низькотемпературного синтезу славсонітової фази. Досліджено вплив інтенсифікуючих добавок на формування славсоніту в умовах низькотемпературного синтезу, а також вплив однокомпонентних та багатокомпонентних евтектичних добавок на інтенсифікацію процесів структуро- і фазоутворення славсонітової кераміки⁶.

Отримані керамічні матеріали характеризувалися наступними властивостями: діелектрична проникність $\varepsilon = 3,67\text{--}4,12$; тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta = 0,0073\text{--}0,0091$ (при 26–37,5 ГГц); водопоглинання – 0,13 %; уявна густина – 2880 кг/м³; межа міцності при згині – 62,4 МПа; об'ємний опір – $1,1 \cdot 10^{13}$ Ом • см); максимальна температура експлуатації 1200 °С. Однак в зазначеній роботі для

² Г. В. Лісачук, Я. М. Пітак, Р. В. Кривобок, Є. В. Чефранов, В. В. Волощук, М. С. Майстат, Л. С. Лимаренко. Технологія шлікерного лиття цельзіан-славсонітової кераміки. *Наукові дослідження з вознетривів та технічної кераміки* : зб. наук. пр. Харків, 2020. № 120. С. 151–159.

³ V. V. Voloshchuk, G. V. Lisachuk, R. V. Kryvobok, A. V. Zakharov, Ye. V. Chefranov. Technology of creating ceramic materials based on the system BaO–SrO–Al₂O₃–SiO₂. *Proceedings of Ukrainian Conference with International Participation "Chemistry, Physics and Technology of Surface" devoted to the 35th anniversary of the Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine*. Kyiv, 2021. P. 213.

⁴ Lisachuk G., Kryvobok R., Zakharov A. et al. Optimization of the compositions area of radiotransparent ceramic in the SrO – Al₂O₃ – SiO₂ system. *Przeglad Elektrotechniczny*. 2017. № 3(92). P. 79–82.

⁵ Lisachuk G. V., Kryvobok R. V., Zakharov A. V., Chefranov E. V., Lapuzina O. M., Voloshchuk V. V., Samoilenko N. N. Technological parameters of ceramics creation on the basis of slavsonit. *Éptóanyag – Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2019. V. 71. № 2. P. 48–53.

⁶ G. Lisachuk, R. Kryvobok, A. Zakharov et al. Influence of complex activators of sintering on creating radiotransparent ceramics in SrO–Al₂O₃–SiO₂. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. № 1(6). P. 10–15.

формування дослідних зразків використовувався метод напівсухого пресування, що не дозволяє отримувати вироби складної форми.

В останні роки радіопрозора кераміка на основі славсоніту є перспективним матеріалом, з яким вчені працюють в різних сферах застосування (авіабудування, ракетобудування). Умови використання техніки обумовлюють жорсткі вимоги до матеріалів, від яких залежать їх надійність.

Всі найважливіші властивості виробів визначаються, як правило, мікроструктурою та фазовим складом матеріалу, які в свою чергу визначаються будовою вихідного порошку, видом і розподілом добавки, режимом випалу тощо. В сучасних умовах в більшості областей техніки і технології найбільш перспективними для застосування в якості конструкційних є вироби з межзернистою та рівномірною структурою.

Тому в рамках даного дослідження важливим завданням є розробка технологічних параметрів для створення матеріалу, що зможе відповідати ряду специфічних вимог до виробів, що отримують за допомогою шлікерного лиття. А також розробка технології отримання таких виробів за умови зниженої температури випалу, що призведе до зниження енергетичних витрат.

2. Опис кристалічної фази славсоніту

Для системи $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, американський вчений Дір П. С.⁷, визначив відношення фаз субсолідуса за температури 1350 °C та виявив три потрібні сполуки, а саме: анортит стронцію $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, геленіт стронцію $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ та $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$.

Анортит стронцію $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ належить до польовошпатової групи мінералів, він має високу температуру плавлення, знижений коефіцієнт термічного розширення, низькі значення діелектричної проникності та тангенсу кута діелектричних втрат в широкому температурному і частотному діапазонах.

Ця сполука зазнає конгруентного плавлення при температурі 1765°C⁸. Кристали анортиту стронцію належать до триклінічної кристалічної системи з параметрами елементарних комірок $a = 8,232 \text{ \AA}$, $b = 12,864 \text{ \AA}$ і $c = 7,225 \text{ \AA}$; показники заломлення $n_g = 1,586$ і $n_p = 1,574$; і щільність 3120 кг/м³. Згідно з⁹, гексагональна модифікація сполуки $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ характеризується параметрами елементарних комірок

⁷ Dear P. S. Subsolidus Equilibria for the Ternary System $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Bull. Virg. Polytech. Inst.* 1963. Vol. 56. № 10. P. 154.

⁸ Starzewski M. Studia nad reakcjami w fazie stałej w układzie trojskład-nikowym $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Zesz. Nauk. Politech.* 1964. Vol. 5. № 106.

⁹ Arifov P. A., Sirazhiddinov N. A., Grebenshchikov, R. G. Analysis of the Conditions for Formation of Anorthite upon Crystallization of Glass. *Uzb. Khim. Zh.* 1971. № 5. P. 30–33.

$a = 5,252 \text{ \AA}$ та $c = 7,563 \text{ \AA}$, показниками заломлення $n_g = 1,573$ та $n_p = 1,571$ та щільністю 2980 кг/м^3 . Для орторомбічної модифікації $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ параметри елементарної комірки складають $a = 8,914 \text{ \AA}$, $b = 9,348 \text{ \AA}$ і $c = 8,341 \text{ \AA}$, а щільність дорівнює 3110 кг/м^3 .

Геленіт стронцію $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ належить до хімічної групи кристалів меліліту. Ця сполука зазнає неконгруентного плавлення при температурі $1705 \text{ }^\circ\text{C}$. Кристали стронцію-геленіту належать до тетрагональної кристалічної системи з параметрами елементарних комірок $a = 7,824 \text{ \AA}$ і $c = 5,273 \text{ \AA}$, показниками заломлення $n_g = 1,665$ і $n_p = 1,660$ і щільністю 3770 кг/м^3 .

Метасилікат стронцію SrSiO_3 – сполука, яка має псевдоволластононову структуру типу $\alpha\text{-CaSiO}_3$ ^{10, 11}, зазнає конгруентного плавлення за температури $1585 \text{ }^\circ\text{C}$ та існує у двох політипічних модифікаціях¹². Найбільш термодинамічно стабільною модифікацією SrSiO_3 є ромбодрична елементарна комірка з наступними параметрами в гексагональних осях: $a = 7,16 \text{ \AA}$ і $c = 30,36 \text{ \AA}$. Інший політип SrSiO_3 характеризується гексагональною елементарною коміркою з такими параметрами: $a = 7,16 \text{ \AA}$ і $c = 20,24 \text{ \AA}$ ¹³. У роботі¹⁴ автори привели основні властивості славсоніту, що показані в табл. 1.

Автори роботи¹⁵ вивчали область складу в потрійній системі $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, яка утворена ділянками $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{SrSiO}_3$. Теоретично поставленою проблемою було уточнення положень двійкової евтектики псевдобінарних ділянок, отриманих за допомогою триангуляції потрійної системи. Триангуляцію фазової діаграми потрійної системи проводили методом перетину ділянок і потім перевіряли експериментально.

¹⁰ Arifov P. A., Sirazhiddinov N. A., Grebenschikov, R. G. Crystallization of Strontium Helenite from Glass. *Uzb. Khim. Zh.* 1972. № 1. P. 6–8.

¹¹ Nadezhkina T. N., Pobedinskaya E. A., Plyukhin V. V., Belov N. V. Crystal Structure of SrGeO_3 and Its Position in the Series of Alkaline-Earth Metagermanates–Metasilicates. *Kristallografiya*. 1981. Vol. 26. № 3. P. 473–479.

¹² Machida K., Shiokawa J., Shimada, M. Structure and High-Pressure Polymorphism of SrSiO_3 . *Acta Crystallogr.* 1982. Vol. 38. P. 386–389.

¹³ Sorrell C. A. Solid State Formation of Barium, Strontium, and Lead Feldspars in Claysulfate Mixtures. *Am. Mineral.* 1962. Vol. 47. № 3–4. P. 291–298.

¹⁴ Лісачук Г. В., Кривобок Р. В., Захаров А. В. Аналіз твердофазових реакцій в системі $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Кераміка: наука и жизнь*. 2015. № 1(26). С. 49–56.

¹⁵ Arifov P. A., Bulatova M. M.. Triangulation and Specific Features of the Phase Formation in Strontium Aluminosilicate Glass-Forming Systems. *Glass Physics and Chemistry*. 2004. № 30. С. 198–201.

Таблиця 1

Основні властивості стронцієвого анортиту

| Сполука | Властивості | | | | | | |
|--------------------------------------|---------------|------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------|-----------------------------------|-------|
| | ε | $10^4 \text{ tg}\delta$, 1 МГц | $T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$ | Щільність, г/см ³ | Система кристалів | Показник світло- заломлення | |
| | | | | | | N_g | N_p |
| $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ | 6,2–6,8 | 11–50 | 1654 (конгру- ентно) | 3,08 | моно- клінна | 1,586 | 1,574 |

3. Склад та виготовлення дослідних зразків

При проведенні досліджень для отримання радіопрозорої кераміки на основі славсоніту були використані технічні сировинні матеріали: глинозем Г-00, кварц та карбонат стронцію, а для інтенсифікації процесу синтезу використовували евтектичну добавку з карбонату літію та оксиду стануму. Хімічний склад сировинних матеріалів наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Хімічний склад сировини

| Компоненти | Вміст компонентів, мас. % | | | | | | | | |
|----------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|-----------------------|--------------|-----------------------|----------------|--------|
| | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | Na_2O | SrO | Li_2O | SnO_2 | В.п.п. |
| Кварц | 99,35 | 0,421 | 0,06 | 0,039 | – | – | – | – | 0,13 |
| Глинозем Г-00 | 0,03 | 98,7 | 0,02 | – | 0,25 | – | – | – | 1,0 |
| Карбонат стронцію | – | – | – | – | – | 69,49 | – | – | 30,51 |
| Карбонат літію | – | – | – | – | – | – | 40,08 | – | 59,92 |
| Оксид стануму | – | – | – | – | – | – | – | 99,0 | 1,0 |

Приготування зразків здійснювали за двостадійною технологією. На першій стадії для отримання славсонітової фази обрали склад, який відповідає стехіометричному співвідношенню для славсоніту мас. %: SrO – 31,81; Al₂O₃ – 31,30; SiO₂ – 36,89. Основні сировинні матеріали подрібнювали та просіювали крізь сито № 0063, що дає необхідну гомогенізацію шихти. Евтектичну добавку Li₂O: SnO₂ додавали в кількості 0,8 % на суху речовину понад 100 % шихти. В якості зв'язки використовувався водний розчин КМЦ до загальної вологості шихти 8 %.

Брикети для синтезу фази формувалися методом напівсухого пресування на гідравлічному пресі РПГ-10 під тиском 20 МПа та висушувалися до залишкової вологості не більше 1 %. Синтез славсоніту здійснювали в муфельній печі Nabertherm за температури 1250 °С, з витримкою за максимальної температури 2 години.

На другій стадії для формування дослідних зразків подрібнювали синтезований матеріал до розміру не більше 5 мм та проводили помел у планетарному млині Retch до проходження крізь сито № 0063. Приготування шлікера відбувалося в шаровому млині протягом 10 годин з додаванням реологічної добавки Dolapix PC 67 в кількості 0,1 мас. % на суху речовину та подальшим литтям суспензії в гіпсові форми. Сушка напівфабрикатів відбувалася у сушильній шафі до залишкової вологості не більше 1 %.

Випал дослідних зразків здійснювали в силітовій печі Nabertherm за прискореним режимом: швидкість набору температури – 15 град/хв, максимальна температура випалу складала 1350 та 1400 °С; витримка за максимальної температури – 2 та 4 години.

Для визначення діелектричної проникності використовували зразки діаметром 37 мм, та товщиною 5 мм, діаметр електроду 30 мм. Для забезпечення міцного прилягання електродів зразки для досліджень шліфували. Дослідження зразків проводили при частоті 1 кГц. Вимірювання здійснювали на установці вимірювач Е7-8CLR.

Фазовий склад дослідних зразків визначали за допомогою методу рентгенофазового аналізу (РФА) із застосуванням дифрактометру ДРОН-3М з CuK α -випромінюванням та нікелевим фільтром за стандартних умов його роботи.

Вивчення мікроструктури дослідних зразків та морфології поверхні їх розломів здійснювали прямим методом растрової електронної мікроскопії за допомогою скануючого електронного мікроскопа PhenomPro з прискорюючою напругою 15 кВ.

4. Дослідження структурно-фазових особливостей та їх вплив на властивості славсонітової кераміки

Для визначення повноти протікання реакції формування кристалічної фази славсоніту після першої стадії – синтезу, отриману кераміку досліджували методом РФА. Отримані результати приведені на рис. 1.

За температури синтезу 1250 °С (рис. 1 а) дані свідчать про неповне протікання реакції синтезу славсоніту, на штрих-рентгенограмі окрім піків кристалічної фази славсоніту спостерігаються незначні піки проміжної сполуки – метасилікату стронцію (SrSiO_3), однак відсутні піки карбонатів, що можуть надати додаткову вогневу усадку під час випалу та призвести до появи дефектів. За температури 1350 °С на штрих-рентгенограмі присутні лише піки фази славсоніту (рис. 1 б).

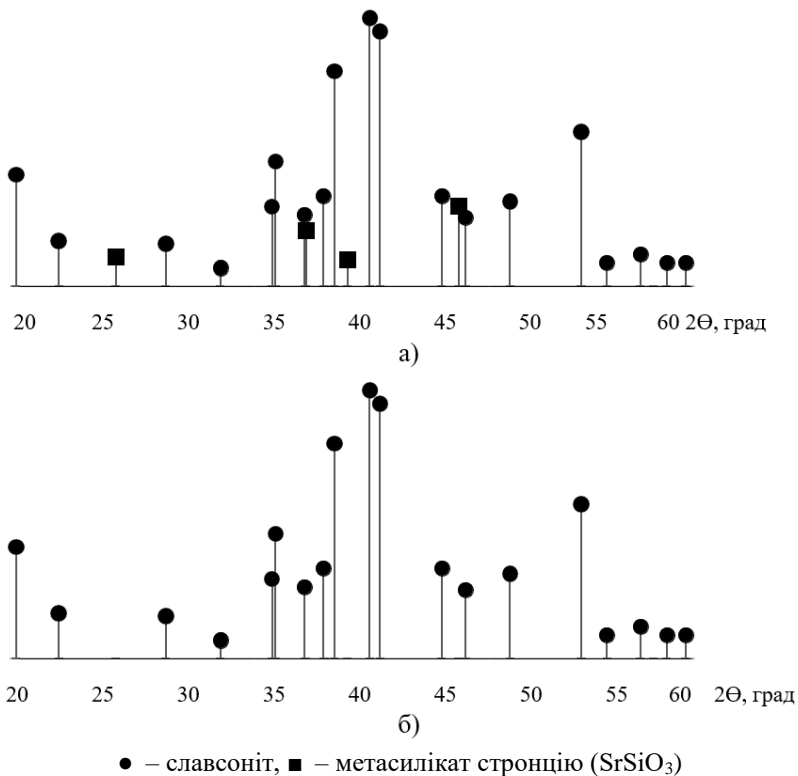


Рис. 1. Штрих-рентгенограма синтезованого матеріалу: а) за температури 1250 °С; б) за температури 1350 °С

Аналіз штрих-рентгенограм зразків славсонітової кераміки дозволяє зробити висновок, що, оскільки ми використовуємо двостадійну керамічну технологію, для першої стадії синтезу кристалічної фази достатньо температури випалу 1250 °С. Це дозволить зменшити використання енергоресурсів та покращити екологічне становище.

Для проведення експериментів по встановленню кращих технологічних параметрів виготовлення виробів зі славсонітової кераміки в рамках даної роботи змінними технологічними параметрами були обрані температура випалу дослідних зразків (1350 та 1400 °С) та час витримки за максимальної температури випалу – 2 та 4 години. Для порівняння досліджувались фізико-механічні та діелектричні властивості дослідних зразків. За результат приймали середнє арифметичне значення трьох паралельних випробувань. Отримані результати досліджень зразків славсонітової кераміки наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

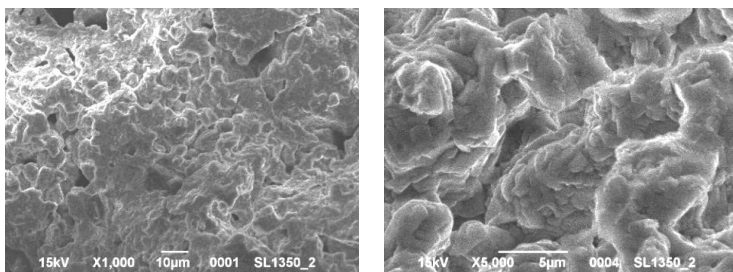
**Фізико-механічні та діелектричні властивості
зразків славсонітової кераміки**

| Т _{випалу} , °С | Т _{випалу} , ГОД | Водопоглинання, % | Відкрита пористість, % | Уявна щільність, г/см ³ | Міцність на згин, МПа | Діелектрична проникність |
|--------------------------|---------------------------|-------------------|------------------------|------------------------------------|-----------------------|--------------------------|
| 1350 | 2 | 5,21 | 13,12 | 2,52 | 139,5 | 13,2 |
| | 4 | 0,24 | 0,68 | 2,85 | 392,4 | 5,8 |
| 1400 | 2 | 5,11 | 12,93 | 2,53 | 175,1 | 11,6 |
| | 4 | 4,18 | 10,88 | 2,60 | 219,8 | 9,7 |

Випалені зразки характеризувались відсутністю видимих дефектів. З отриманих даних бачимо, що при збільшенні часу випалу з 2 до 4 годин показники як фізико-механічних, так і діелектричних властивостей славсонітової кераміки покращуються.

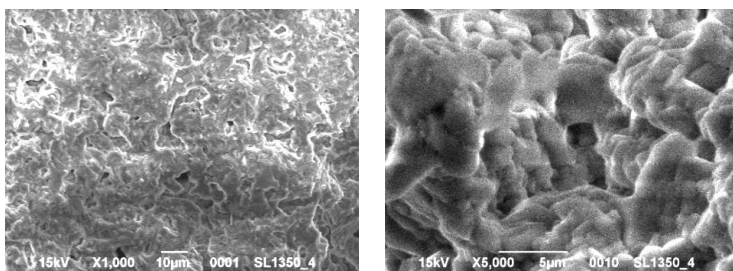
Найкращих показників фізико-механічних властивостей дослідні зразки набувають за температури випалу 1350 °С та витримці протягом 4 годин (водопоглинання – 0,24 %, уявна щільність – 2,85 г/см³, пористість – 0,68 %, міцність на згин – 392 МПа), що свідчить про високу щільність литої заготовки. Також зразки характеризувались низькою діелектричною проникністю ϵ – 5,8, що відповідає вимогам до радіопрозорих матеріалів. Показники досліджених властивостей близькі за значеннями до показників зразків славсонітової кераміки отриманої за допомогою методу напівсухого пресування за однакових умов температури випалу – 1350 °С.

Морфологічні особливості поверхонь отриманої славсонітової кераміки досліджували за допомогою растрової електронної мікроскопії. Мікрофотознімки зламів зразків випалених за температур 1350 та 1400 °С та при витримці протягом 2 та 4 годин наведені на рис. 2–5.



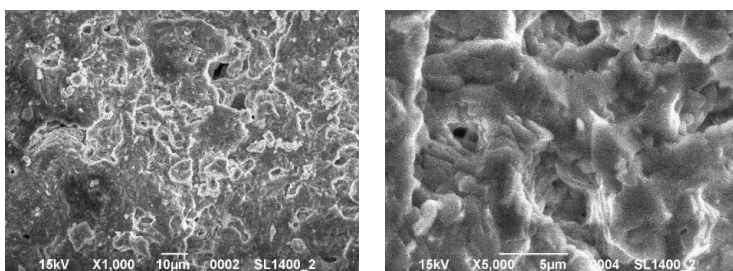
а) при збільшенні в 1000 разів; б) при збільшенні в 5000 разів

Рис. 2. Мікроструктура зразків славсонітової кераміки при витримці 2 години за температури 1350 °С



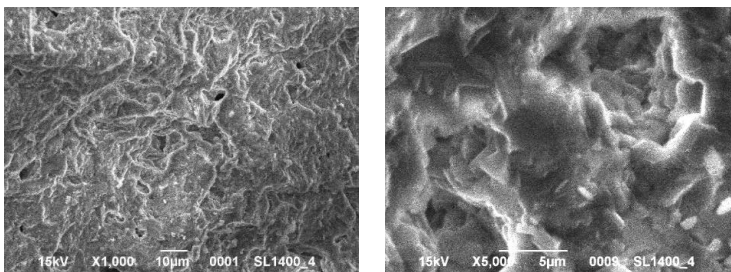
а) при збільшенні в 1000 разів; б) при збільшенні в 5000 разів

Рис. 3. Мікроструктура зразків славсонітової кераміки при витримці 4 години за температури 1350 °С



а) при збільшенні в 1000 разів; б) при збільшенні в 5000 разів

Рис. 4. Мікроструктура зразків славсонітової кераміки при витримці 2 години за температури 1400 °С



а) при збільшенні в 1000 разів; б) при збільшенні в 5000 разів

Рис. 5. Мікроструктура зразків славсонітової кераміки при витримці 4 години за температури 1400 °С

Знімки зі збільшенням $\times 1000$ (рис. 2 (а), 3 (а), 4 (а), 5 (а)) дозволяють оцінити природну шорсткість поверхні сколу, пористість зразків та однорідність структури матеріалу. На знімках зі збільшенням $\times 5000$ (2 (б), 3 (б), 4 (б), 5 (б)) починаючи з 1350 °С бачимо активний ріст кристалічної структури славсоніту.

У зразках з витримкою протягом 2 годин за температури випалу 1350 °С спостерігається наявність пор розмірами близько 10 мкм, що значно погіршують механічні властивості зразків. Зі збільшенням часу витримки до 4 годин бачимо щільноспечену, однорідну структуру з наявністю пор не більше 1–2 мкм та більш чітку структуру славсоніту, завдяки чому також зменшується показник діелектричної проникності. За результатами вивчення мікроструктури нами було зроблено припущення, що збільшення часу витримки до 4 годин позитивно впливає на експлуатаційні та діелектричні властивості отриманої кераміки.

В результаті проведених досліджень встановлено, що в досліджуваній області технологічних параметрів найкращих властивостей матеріал набуває за температури випалу 1350 °С та витримці за максимальної температури протягом 4 годин. Отримані матеріали на основі славсоніту відповідають вимогам стандарту ГОСТ 20419-83 (підгрупа 420) та можуть використовуватись для створення радіопрозорої кераміки та виготовлення радіопрозорих керамічних носових обтічників.

5. Розробка технології радіопрозорих керамічних носових обтічників на основі славсонітової кераміки

Головні антенні обтічники є одним з важливих елементів конструкції літальних апаратів, в значній мірі визначають аеродинамічні характеристики і точність наведення на ціль. До них висуваються

вимоги мінімальної маси при забезпеченні достатньої міцності та надійності.

У зв'язку з широким застосуванням інфрачервоних і радіолокаційних систем управління обтічники повинні мати комплекс радіотехнічних властивостей, тобто радіохвилі заданого спектру частот не повинні зазнавати спотворень і ослаблення потужності електромагнітного потоку. З цим безпосередньо пов'язані і захисні функції обтічника з метою забезпечення працездатності апаратури в умовах діючих теплових і аеродинамічних навантажень¹⁶.

Процес виготовлення обтічників для літальних апаратів складається з декількох етапів, починаючи з підготовки сировинних матеріалів та завершуючи випалом і налаштуванням виробів.

Спочатку сировину подрібнюють для досягнення високої дисперсності. Далі компоненти змішуються, до отримання однорідного хімічного, зернового та мінерального складу. Іноді додають пластифікатори, тимчасові технологічні зв'язки, які забезпечують необхідні формувальні властивості для отримання бездефектних заготовок¹⁷.

Після підготовки сировинних матеріалів відбувається процес формування, який є важливим технологічним етапом, оскільки помилки, допущені в ньому, можуть викликати непоправні наслідки в наступних операціях і призвести до браку виробів. Вимоги до цього технологічного процесу досить високі та виходять з того, що сирець не повинен втратити форму при подальших процесах сушіння, випалу, транспортування. Після формування у напівфабрикаті не повинно бути внутрішніх напружень.

Стадія термообробки є важливим завершальним процесом виробництва керамічних обтічників. При виробництві конструкційних керамічних деталей слід суворо дотримуватись обраних режимів випалу, які забезпечують сталість та відтворюваність властивостей готових виробів.

На основі встановлених оптимальних параметрів запропоновано наступну технологію отримання радіопрозорих носових обтічників на основі славсонітової кераміки. Першою стадією є отримання славсонітових брикетів за температури 1250 °С з витримкою протягом 2 годин. Для активації процесу синтезу та зниження його температури в

¹⁶ Ромашин А. Г., Гайдачук В. Е., Карпов Я. С. и др. Радиопрозрачные обтекатели летательных аппаратов. Проектирование, конструкционные материалы, технология производства, испытания : учеб. пособие. Х. : Нац. аэрокосм. ун-т «ХАИ», 2003. 239 с.

¹⁷ Пивинский Ю. Е., Ромашин А. Г. Кварцевая керамика. М. : Металлургия, 1974. 264 с.

масу вводять евтектичну добавку $\text{Li}_2\text{O} : \text{SnO}_2$ (температура синтезу 670°C , витримка 1 година). Випал брикетів славсонітового складу супроводжується великою усадкою внаслідок дисоціації SrCO_3 (до 20 %), що не дозволяє отримувати вироби в одну стадію.

Сировинна суміш для отримання спеку славсонітової кераміки складається з сухих компонентів у співвідношенні $\text{SrO} - 31,81$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 31,30$; $\text{SiO}_2 - 36,89$, з додаванням евтектичної добавки у кількості 0,8 мас. % понад 100 мас. %. та водного 10 %-го розчину карбоксиметил-целюлози (КМЦ) з розрахунку отримання шихти з вологістю 8 %.

Отриману шихту формують методом напівсухого пресування на гідравлічному пресі у вигляді брикетів розміром $50 \times 50 \times 20$ мм. Відформовані брикети висушують та синтезують в муфельній печі за температури 1250°C з витримкою 2 години. Синтезований матеріал подрібнюють до розмірів фракції не більше 3 мм та завантажують до шарового млина (об'ємом 5 літрів) з додаванням дистильованої води та розріджувача Dolapix PC 67 з розрахунку отримання шлікера з вологістю 30 %. Помел проводять до залишку на ситі 0063 не більше 1 %.

Формування антенних обтічників в даній роботі проводиться методом шлікерного лиття у гіпсові форми з металевою серцевиною (ручний спосіб). Після набору необхідної міцності черепка сирець дістають з гіпсової форми та висушують до остаточної вологості не більше 1 %. Випал заготовки обтічника відбувається у муфельній печі за температури 1350°C з ізотермічною витримкою 4 години. Далі проводять механічну обробку, раціоналаштування обтічника та здійснюють подальші дослідження його властивостей.

За результатами комплексу проведених досліджень розроблено технологічну схему виготовлення носових обтічників на основі славсонітової кераміки (рис. 7).

За результатами комплексних досліджень керамічні носові обтічники отримані за рекомендованими технологічними параметрами виробництва мають наступні властивості: водопоглинання – $0,7 \div 0,9$ %, уявна щільність – $2,6 \div 2,8$ г/см³, пористість – $1,6 \div 2,2$ %, міцність на згин – $340 \div 360$ МПа та діелектрична проникність – $6,5 \div 7,2$. Встановлено, що за значеннями цих характеристик матеріали відносяться до радіопрозорої кераміки та можуть використовуватись в аерокосмічній промисловості та для виготовлення окремих деталей.

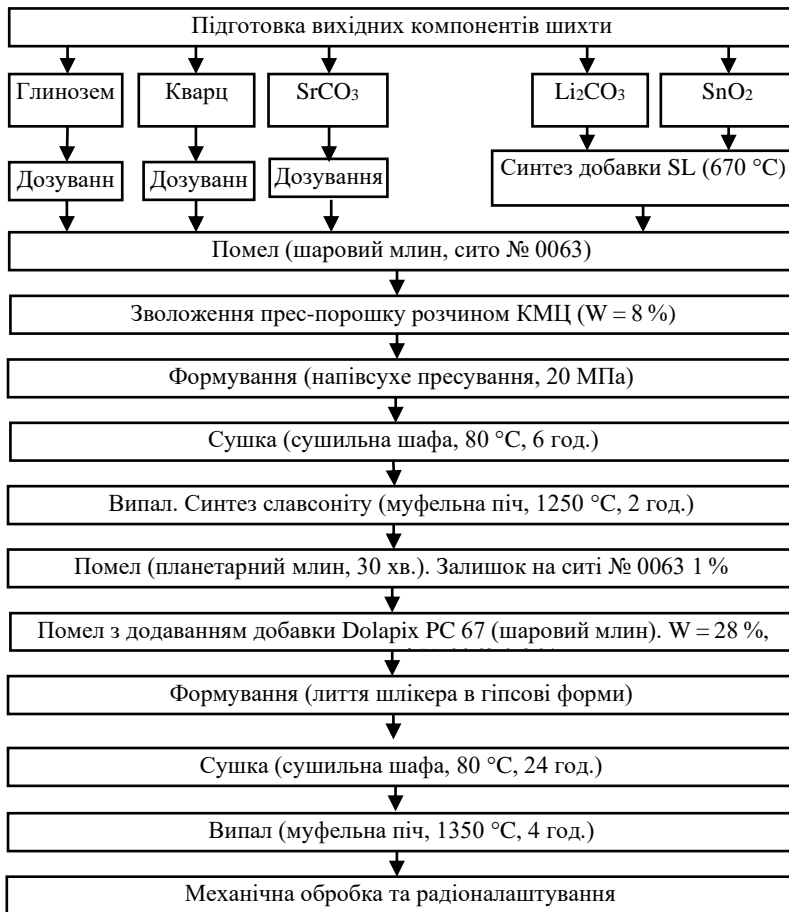


Рис. 7. Технологічна схема виготовлення носових обтічників на основі славсонітової кераміки методом шлікерного лиття

ВИСНОВКИ

В результаті виконання роботи вивчено морфологічні особливості славсонітової кераміки. Досліджено вплив технологічних параметрів на фізико-механічні та діелектричні властивості отриманої кераміки. За результатами комплексних досліджень рекомендовано наступні технологічні параметри виробництва радіопрозорих керамічних носових обтічників на основі славсоніту: перша стадія – синтез за температури 1250 °C, час витримки за максимальної температури – 2 год;

друга стадія – час помелу синтезованої фази – 30 хв, приготування шлікера з реологічною добавкою Dolarix PC 67 в кількості 0,1 мас. %, формування обтічника шляхом лиття суспензії в гіпсові форми, температура випалу обтічника – 1350 °С, час витримки за максимальної температури – 4 год.

Керамічні носові обтічники отримані за оптимальних технологічних параметрів мають наступні властивості: водопоглинання – 0,7 ÷ 0,9 %, уявна щільність – 2,6 ÷ 2,8 г/см³, пористість – 1,6 ÷ 2,2 %, міцність на згин – 340 ÷ 360 МПа та діелектрична проникність – 6,5 ÷ 7,2.

Розроблені матеріали на основі славсонітової фази SrAl₂Si₂O₈ відповідають вимогам ГОСТ 20419-83 для виробів з технічної кераміки (підгрупа 420-цельзіан) та задовольняють вимогам, які висуваються до сучасних радіопрозорих керамічних матеріалів.

АНОТАЦІЯ

В останні роки радіопрозора кераміка на основі славсоніту є перспективним матеріалом, з яким вчені працюють в різних сферах застосування (авіабудування, ракетобудування). Дана робота присвячена вирішенню науково-практичної задачі – розробки технологічних параметрів отримання радіопрозорої кераміки на основі славсоніту із заданими діелектричними характеристиками та фізико-механічними властивостями. Досліджено структурно-фазові особливості отриманої кераміки методами рентгено-фазового аналізу та скануючої електронної мікроскопії. Розроблена технологія виготовлення керамічних радіопрозорих носових обтічників для захисних елементів літальних конструкцій на основі славсоніту. Встановлено, що в досліджуваній області технологічних параметрів найкращих властивостей матеріал набуває за температури випалу 1350 °С та витримці за максимальної температури 4 години. Отримані за оптимальних технологічних параметрів обтічники мають наступні властивості: водопоглинання – 0,7 ÷ 0,9 %, уявна щільність – 2,6 ÷ 2,8 г/см³, пористість – 1,6 ÷ 2,2 %, міцність на згин – 340 ÷ 360 МПа та діелектрична проникність – 6,5 ÷ 7,2. Встановлено, що за значеннями цих характеристик матеріали відносяться до радіопрозорої кераміки та можуть використовуватись в аерокосмічній промисловості та для виготовлення окремих деталей керованих ракет.

Література

1. O. Zaichuk, A. Amelina, Yu. Hordieiev, Y. Kalishenko, N. Sribniak, S. Halushka, D. Borodai, A. Borodai. Patterns in the synthesis processes, the microstructure and properties of strontium-anorthite ceramics modified

by glass of spodumene composition. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 6. № 6 (108). P. 15–26.

2. Г. В. Лісачук, Я. М. Пітак, Р. В. Кривобок, Є. В. Чефранов, В. В. Волощук, М. С. Майстат, Л. С. Лимаренко. Технологія шлікерного лиття цельзіан-славсонітової кераміки. *Наукові дослідження з вогнетривів та технічної кераміки* : зб. наук. пр. Харків, 2020. № 120. С. 151–159.

3. V. V. Voloshchuk, G. V. Lisachuk, R. V. Kryvobok, A. V. Zakharov, Ye. V. Chefranov. Technology of creating ceramic materials based on the system BaO–SrO–Al₂O₃–SiO₂. *Proceedings of Ukrainian Conference with International Participation “Chemistry, Physics and Technology of Surface” devoted to the 35th anniversary of the Chuiko Institute of Surface Chemistry of NAS of Ukraine*. Kyiv, 2021. P. 213.

4. Lisachuk G., Kryvobok R., Zakharov A. et al. Optimization of the compositions area of radiotransparent ceramic in the SrO–Al₂O₃–SiO₂ system. *Przegląd Elektrotechniczny*. 2017. № 3 (92). P. 79–82.

5. Lisachuk G. V., Kryvobok R. V., Zakharov A. V., Chefranov E. V., Lapuzina O. M., Voloshchuk V. V., Samoilenko N. N. Technological parameters of ceramics creation on the basis of slavsonit. *Éptőanyag – Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2019. Vol 71. № 2. p. 48–53.

6. G. Lisachuk, R. Kryvobok, A. Zakharov et al. Influence of complex activators of sintering on creating radiotransparent ceramics in SrO–Al₂O₃–SiO₂. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. № 1(6). P. 10–15.

7. Dear P. S. Subsolidus Equilibria for the Ternary System SrO–Al₂O₃–SiO₂. *Bull. Virg. Polytech. Inst.* 1963. Vol. 56. №. 10. p. 154.

8. Starczewski M. Studia nad reakcjami w fazie stałej w układzie trojskład-nikowym SrO–Al₂O₃–SiO₂. *Zesz. Nauk. Politech.* 1964. Vol. 5. №. 106.

9. Arifov P. A., Sirazhiddinov N. A., Grebenshchikov, R. G. Analysis of the Conditions for Formation of Anorthite upon Crystallization of Glass. *Uzb. Khim. Zh.* 1971. №. 5. P. 30–33.

10. Arifov P. A., Sirazhiddinov N. A., Grebenshchikov, R. G. Crystallization of Strontium Helenite from Glass. *Uzb. Khim. Zh.* 1972. № 1. P. 6–8.

11. Nadezhdina T. N., Pobedimskaya E. A., Ilyukhin V. V., Belov N. V. Crystal Structure of SrGeO₃ and Its Position in the Series of Alkaline-Earth Metagermanates–Metasilicates. *Kristallografiya*. 1981. Vol. 26. № 3. P. 473–479.

12. Machida K., Shiokawa J., Shimada, M. Structure and High-Pressure Polymorphism of SrSiO₃. *Acta Crystallogr.* 1982. Vol. 38. P. 386–389.

13. Sorrell C. A. Solid State Formation of Barium, Strontium, and Lead Feldspars in Claysulfate Mixtures. *Am. Mineral.* 1962. Vol. 47. № 3–4. P. 291–298.

14. Лісачук Г. В., Кривобок Р. В., Захаров А. В. Аналіз твердофазових реакцій в системі $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. *Кераміка: наука и жизнь*. 2015. № 1 (26). С. 49–56.

15. Arifov P. A., Bulatova M. M.. Triangulation and Specific Features of the Phase Formation in Strontium Aluminosilicate Glass-Forming Systems. *Glass Physics and Chemistry*. 2004. № 30. С. 198–201.

16. Ромашин А. Г., Гайдачук В. Е., Карпов Я. С. [и др.]. Радио-прозрачные обтекатели летательных аппаратов. Проектирование, конструкционные материалы, технология производства, испытания: Учеб. пособие. Х.: Нац. аэрокосм. ун-т «ХАИ», 2003. 239 с.

17. Пивинский Ю. Е., Ромашин А. Г. Кварцевая керамика. М. : Металлургия, 1974. 264 с.

Information about the authors:

Lisachuk Georgiy Viktorovych,

Doctor of Engineering,
Professor at the Department of Technology of Ceramics,
Refractories, Glass and Enamels,
Head of the Scientific and Research Part
National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Kryvobok Ruslan Viktorovych,

Candidate of Technical Sciences,
Senior Researcher at the Department of Technology of Ceramics,
Refractories, Glass and Enamels,
Deputy Head of the Scientific and Research Part
National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Voloshchuk Valentyna Vasylivna,

Postgraduate Student at the Department of Technology of Ceramics,
Refractories, Glass and Enamels
National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”
2, Kyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine